

BAB I

PENDAHULUAN

1.1. Latar Belakang

Senyawa perovskit pertama kali ditemukan oleh Count Lev Provski Von di Pegunungan Ural pada tahun 1839. Sejak saat itu, istilah perovskit digunakan untuk mendeskripsikan kelas struktur kristal tertentu. Pada tahun 1926 Goldschmidt berhasil mensintesis senyawa perovskit pertama kali, yaitu CaTiO_3 . Tetapi, karakteristik senyawa perovskit pertama kali dijelaskan oleh Helen Dick McGaw, yang menentukan struktur dan parameter kisi dari BaTiO_3 pada tahun 1945 (Bhalla, Guo and Roy, 2000). Saat ini, senyawa yang berfasa perovskit telah banyak diaplikasikan pada berbagai bidang, seperti sebagai material superkapasitor ($\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$) (Lang *et al.*, 2017), feroelektrik (BaTiO_3) (Li, Zhou and Pang, 2017), feromagnetik (LaMnO_3) (Y. K. Liu *et al.*, 2019), multiferoik (BiFeO_3) (Sati *et al.*, 2012), dan termoelektrik (SrTiO_3) (Muta, Kurosaki and Yamanaka, 2003).

Penelitian terkait modifikasi sifat fisika dari senyawa perovskit telah banyak dilakukan. Strategi yang umum digunakan adalah penambahan doping atau modifikasi metode sintesis. Beberapa penelitian telah melaporkan bahwa hasil yang diperoleh dari kedua strategi tersebut menunjukkan perubahan sifat fisika yang signifikan, seperti katalis SrTiO_3 yang semula hanya bisa diaplikasikan pada sinar UV, kemudian dapat bekerja pada sinar tampak setelah didoping kation Fe^{3+} (Lu *et al.*, 2017). Contoh lainnya, perovskit BiFeO_3 disintesis dengan metode *solid-state* dan sol-gel serta dipelajari sifat multiferoiknya. Data yang diperoleh menunjukkan bahwa BiFeO_3 hasil sintesis dengan metode sol-gel lebih stoikiometri dibanding produk *solid-state*, sehingga menghasilkan sifat multiferoik yang lebih baik (Suresh and Srinath, 2015).

Pengembangan modifikasi sifat perovskit juga dilakukan dengan membentuk homolognya atau dikenal dengan senyawa berbasis perovskit. Ada dua cara modifikasi yang dapat dilakukan, yaitu (1) menambahkan lapisan tertentu diantara tiap blok perovskit ABO_3 (Schaak and Mallouk, 2000) dan (2) merubah posisi oktahedra BO_6 pada struktur perovskit (Olsen *et al.*, 2016).

Jenis modifikasi pertama, penambahan lapis, menghasilkan senyawa baru berdasarkan jenis lapis yang disisipkan, seperti lapisan bismuth ($\text{Bi}_2\text{O}_2^{2+}$) membentuk fasa Aurivillius, lapisan logam alkali (M^+) membentuk fasa Dion-Jacobson, dan lapisan *rock salt* (AO) membentuk fasa Ruddlesden-Popper (Schaak and Mallouk, 2000; Nakano *et al.*, 2006; Zulhadjri *et al.*, 2011). Sifat fisika dari fasa baru yang dihasilkan dapat berbeda signifikan dengan senyawa perovskitnya, seperti suhu transisi fasa feroelektrik ke paraelektrik (T_c) perovskit BaTiO_3 adalah $120\text{ }^\circ\text{C}$ (Cheng and Shen, 2007) dan penambahan lapisan $\text{Bi}_2\text{O}_2^{2+}$ meningkatkan suhu transisi menjadi $\sim 400\text{ }^\circ\text{C}$ ($\text{BaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$) (Peng *et al.*, 2013). Jenis modifikasi kedua, rotasi posisi empat buah oktahedra sebesar 45° yang membentuk fasa Tetragonal Tungsten Bronze. Fasa ini tidak termasuk senyawa berlapis dan memiliki kerangka kristal yang sangat berbeda dibandingkan homolog lainnya (Han *et al.*, 2016). Pada disertasi ini dikaji kedua jenis modifikasi fasa perovskit, yaitu Ruddlesden-Popper untuk modifikasi penambahan lapis dan Tetragonal Tungsten Bronze untuk modifikasi rotasi oktahedra BO_6 .

Jenis modifikasi yang pertama dilakukan adalah penambahan lapisan *rock salt* (AO) pada blok perovskit (ABO_3), yang akan membentuk fasa Ruddlesden-Popper (Beznosikov and Aleksandrov, 2000). Penambahan lapisan insulator AO membuat fasa Ruddlesden-Popper memiliki keunggulan dibandingkan perovskit pada aplikasi tertentu, seperti SrLaFeO_4 memiliki aktivitas elektrokatalitik, konduktivitas listrik dan stabilitas yang lebih bagus dibandingkan $(\text{Sr},\text{La})\text{FeO}_3$ sebagai material *solid oxide fuel cell* (SOFC) (Chang *et al.*, 2016). Selain itu, SrLaFeO_4 memiliki keunggulan sifat pada konduktivitas ion-elektron, difusi oksigen, stabilitas termo-mekanik dan juga dapat menyerap sinar tampak. Senyawa tersebut juga diketahui bersifat semikonduktor pada suhu kamar dan antiferomagnetik dengan $T_N = 380\text{ K}$ (Singh *et al.*, 2014). Pada beberapa penelitian, sifat antiferomagnetik tersebut dimodifikasi menjadi feromagnetik (Singh *et al.*, 2014; Gupta *et al.*, 2016; Gupta, Verma and Singh, 2016). Hal tersebut dilakukan karena senyawa SrLaFeO_4 dengan sifat feromagnetik berpotensi untuk dikembangkan pengaplikasiannya pada beberapa *advanced devices* (Vasala *et al.*, 2019).

Usaha untuk meningkatkan sifat feromagnetik pada SrLaFeO₄ telah banyak dilakukan dengan strategi pendopongan. Sebagian besar pendopongan difokuskan pada *A-site* dengan menggantikan kation La³⁺ menggunakan beberapa kation, seperti Ca²⁺, Sr²⁺, Ba²⁺, Nd³⁺, Gd³⁺ dan Dy³⁺ (Singh *et al.*, 2014; Gupta *et al.*, 2016; Gupta, Verma and Singh, 2016). Beberapa hasil yang diperoleh menunjukkan terjadinya peningkatan sifat feromagnetik pada senyawa terdoping, dikarenakan jumlah *mixed valance* pada kation Fe meningkat (Gupta *et al.*, 2016; Gupta, Verma and Singh, 2016). Sedangkan, pendopongan pada *B-site* di SrLaFeO₄ belum mendapat banyak perhatian. Secara teori, distorsi struktur dan peningkatan *mixed valance* pada kation magnetik dapat terjadi karena perbedaan jari-jari ionik serta valensi pada *B-site* perovskit (Majumder *et al.*, 2006; Doig *et al.*, 2015).

Pada beberapa kasus, interaksi feromagnetik meningkat drastis dengan substitusi menggunakan kation bervalensi tinggi. Misalnya, Chai *et al.* dan Hideki Taguchi telah melaporkan bahwa Ca₄Mn₃O₁₀ dan CaMnO₃ yang didoping dengan kation Nb⁵⁺ mengalami peningkatan konstanta Weiss berturut-turut dari -137 menjadi -39 K dan -40,1 menjadi 81,2 K. Berdasarkan uraian di atas, pendopongan kation bervalensi tinggi Nb⁵⁺ pada senyawa SrLaFeO₄ menarik untuk dilakukan.

Tantangan dalam sintesis fasa Ruddlesden-Popper dengan jari-jari dan valensi ion yang berbeda pada *B-site* adalah sulitnya untuk mendapatkan senyawa berfasa tunggal (Jennings, Skinner and Helgason, 2004). Terlebih lagi, energi pembentukan fasa Ruddlesden-Popper berdekatan dengan fasa lainnya (seperti perovskit), sehingga dibutuhkan strategi dalam proses sintesisnya (Green and Neumann, 2000). Metode konvensional seperti *solid-state* yang umum digunakan untuk mensintesis fasa Ruddlesden-Popper tidak efektif dalam hal ini, karena kontrol homogenitas reaktan sulit dilakukan (Jennings, Skinner and Helgason, 2004; Sharma, Kumari and Gupta, 2005; Shin, Song and Lee, 2006). Metode sol-gel baru-baru ini dilaporkan telah berhasil mensintesis fasa Ruddlesden-Popper yang mengandung kation yang berbeda pada *B-site* (Zhang *et al.*, 2018). Metode sol-gel memiliki keunggulan untuk menghasilkan homogenitas yang tinggi pada campuran prekursor, karena dicampur dalam skala atomik (Ge *et al.*, 2014). Oleh karena itu, mendoping kation Nb⁵⁺ pada SrLaFeO₄ dengan metode sol-gel dapat memberikan hasil yang lebih baik dibandingkan metode konvensional *solid-state*.

Pada jenis modifikasi yang pertama, fasa Ruddlesden-Popper SrLaFeO_4 didoping dengan kation Nb^{5+} , sehingga membentuk formula $\text{Sr}_{1+2x}\text{La}_{1-2x}\text{Fe}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_4$ ($x = 0, 0,1, 0,3, \text{ dan } 0,5$), yang disintesis menggunakan metode sol-gel. Perubahan struktur kristal, morfologi, struktur elektronik, sifat optik, sifat magnetik, dan konduktivitas termal dari produk dipelajari korelasinya terhadap variasi jumlah doping. Dalam beberapa tahun terakhir, semikonduktor berfasa Ruddlesden-Popper telah dikembangkan menjadi *giant dielectric material* (Shi, Hu and Hao, 2011). Sehingga, karakteristik kompleks dielektrik senyawa ini, yang merupakan fasa Ruddlesden-Popper dengan formula baru, menarik dipelajari untuk memberikan informasi terkait fenomena konduksi permukaan.

Jenis homolog yang kedua dari fasa perovskit adalah Tetragonal Tungsten Bronze. Pada dasarnya, fasa ini memiliki struktur yang sama dengan fasa perovskit, namun beberapa oktahedra berotasi sebesar 45° sehingga menciptakan tiga *site* yang berbeda untuk kation *A* (Hu *et al.*, 2013; Han *et al.*, 2016). Kombinasi kation yang dapat digunakan sangat banyak karena adanya *interstitial site* tersebut. Selain itu, senyawa ini hanya membentuk satu jenis kerangka kristal yang cenderung *non-centrosymmetry*. Sehingga, memiliki keunggulan pada sifat dielektrik, feroelektrik, piroelektrik, piezoelektrik dan elektro-optik (Hu *et al.*, 2013).

Analisis sifat feroelektrik dan elektro-optik senyawa Tetragonal Tungsten Bronze dalam bentuk keramik diharapkan memiliki nilai densitas pelet yang mendekati nilai densitas secara teori (Lee and Freer, 1998). Oleh karena itu, proses sintering senyawa Tetragonal Tungsten Bronze sering dilakukan pada suhu tinggi. Namun, proses tersebut cenderung membentuk *abnormal grain growth* (AGG) pada mikrostruktur produk (Kimura, Miyamoto and Yamaguchi, 1990; Lee and Freer, 1996). Keberadaan AGG dalam sampel diketahui dapat menyebabkan penurunan sifat dielektrik dan feroelektrik. Lee dan Freer melaporkan bahwa senyawa $\text{Sr}_{0,6}\text{Ba}_{0,4}\text{Nb}_2\text{O}_6$ dengan mikrostruktur normal memiliki nilai konstanta dielektrik empat kali lebih tinggi dibandingkan sampel yang mengandung AGG pada mikrostrukturnya. Pada penelitian lainnya, nilai polarisasi maksimum dan remanen polarisasi senyawa $\text{Sr}_{0,5}\text{Ba}_{0,5}\text{Nb}_2\text{O}_6$ yang mengandung AGG dua kali lebih rendah dibandingkan sampel dengan mikrostruktur normal (Patro *et al.*, 2007).

Berbagai usaha telah dilakukan untuk menghambat pembentukan AGG, seperti mengaplikasikan proses sintering dua tahap (*dual-step* sintering). Beberapa penelitian melaporkan bahwa metode ini efektif untuk mencegah terbentuknya AGG (Lee and Freer, 1996, 1998; Kim *et al.*, 2002). Kim *et al.* melaporkan bahwa *abnormal grain growth* berhasil diatasi dengan metode *dual-step* sintering untuk senyawa $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$. Selain itu, densitas dan distribusi *grain* yang dihasilkan lebih baik dibandingkan sampel hasil normal sintering.

Senyawa stronsium barium niobate ($\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$), biasa disingkat SBN, merupakan senyawa yang paling banyak dipelajari dari fasa ini, dikarenakan memiliki sifat feroelektrik yang sangat baik dan bisa diaplikasikan pada berbagai bidang, seperti optoelektronik, transducer piezoelektrik dan detektor piroelektrik (Neurgaonkar *et al.*, 1988). Keunggulan sifat feroelektrik yang dimiliki SBN menjadikannya berpotensi untuk dikembangkan pada aplikasi lainnya, seperti material elektrokalorik (Goupil, A. Axelsson, *et al.*, 2014; Goupil, A. K. Axelsson, *et al.*, 2014; Tang, X. Tang, *et al.*, 2019). Hal tersebut dikarenakan senyawa feroelektrik SBN menunjukkan perubahan entropi pada saat diberikan atau dihilangkan medan listrik, dan menyebabkan suhu material berubah (Scott, 2011).

Penelitian SBN sebagai material elektrokalorik telah mulai dilakukan oleh Le Goupil *et al.*, yang mempelajari efek elektrokalorik dari kristal $\text{Sr}_{0,75}\text{Ba}_{0,25}\text{Nb}_2\text{O}_6$ dengan *direct method*. Penelitian tersebut melaporkan bahwa nilai perubahan suhu elektrokalorik maksimum (ΔT) kristal $\text{Sr}_{0,75}\text{Ba}_{0,25}\text{Nb}_2\text{O}_6$ adalah 0,4 K dengan medan listrik eksternal 10 kV/cm. Pada penelitian lainnya, Tang *et al.* mempelajari efek elektrokalorik dari keramik $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ dengan *indirect method*. Pada penelitian tersebut dilaporkan bahwa $\text{Sr}_{0,6}\text{Ba}_{0,4}\text{Nb}_2\text{O}_6$ memiliki ΔT (0,32 K) tertinggi dengan medan listrik eksternal 60 kV/cm. Mereka juga melaporkan bahwa komposisi $\text{Sr}_{0,6}\text{Ba}_{0,4}\text{Nb}_2\text{O}_6$ memiliki nilai energi piroelektrik tertinggi. Hal tersebut sangat umum ditemui bahwa material dengan nilai piroelektrik yang tinggi memberikan nilai elektrokalorik yang baik (Es'kov *et al.*, 2018).

Penelitian terkait peningkatan sifat piroelektrik pada SBN telah dilakukan dengan pendopingan menggunakan berbagai kation, seperti Gd^{3+} , Tm^{3+} , K^+ dan Na^+ (Yao, Mak and Wong, 2009; Yao, Mak and Ploss, 2012). Hasil yang diperoleh pada penelitian tersebut berhasil meningkatkan sifat piroelektrik pada SBN. Yao *et al.*

melaporkan bahwa nilai piroelektrik $\text{Sr}_{0,5}\text{Ba}_{0,5}\text{Nb}_2\text{O}_6$ meningkat dengan doping Gd^{3+} dari $49 \mu\text{C}/\text{m}^2\text{K}$ menjadi $168 \mu\text{C}/\text{m}^2\text{K}$ pada suhu kamar. Pada penelitian lain, $\text{Sr}_{0,6}\text{Ba}_{0,4}\text{Nb}_2\text{O}_6$ didoping menggunakan dua kation alkali K^+ dan Na^+ dengan rumus $(\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5})_{2x}(\text{Sr}_{0,6}\text{Ba}_{0,4})_{5-x}\text{Nb}_{10}\text{O}_{30}$ ($0,24 \leq x \leq 1,0$). Penelitian tersebut melaporkan bahwa sampel $x = 0,24$ menghasilkan koefisien piroelektrik tertinggi ($284 \mu\text{C}/\text{m}^2\text{K}$) pada suhu kamar di antara seri tersebut. Nilai koefisien piroelektrik yang dimiliki sampel $x = 0,24$ merupakan salah satu yang tertinggi untuk fasa Tetragonal Tungsten Bronze dalam bentuk keramik (Yao, Mak and Ploss, 2012).

Berdasarkan uraian di atas senyawa $(\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5})_{2x}(\text{Sr}_{0,6}\text{Ba}_{0,4})_{5-x}\text{Nb}_{10}\text{O}_{30}$ ($x = 0,24$) (KNSBN) menarik untuk dikaji sifat elektrokalkoriknya. Hal tersebut disebabkan tingginya nilai koefisien piroelektrik yang dimilikinya dan nilai T_c (130°C) yang mendekati suhu kamar, yang merupakan keuntungan untuk aplikasi elektrokalkorik (Aprea *et al.*, 2017). Pada jenis modifikasi yang kedua ini, dilakukan penelusuran kondisi sintering ideal untuk mengatasi terbentuknya AGG. Karakteristik struktur, morfologi, sifat dielektrik dan feroelektrik produk dipelajari korelasinya dengan kondisi sintering. Sifat elektrokalkorik dari senyawa KNSBN juga dipelajari dengan menggunakan *indirect method*.

1.2. Perumusan Masalah

Berdasarkan latar belakang diatas dapat diajukan suatu permasalahan, yaitu:

1. Berapakah jumlah kation Nb^{5+} tertinggi yang dapat didopingkan pada formula $\text{Sr}_{1+2x}\text{La}_{1-2x}\text{Fe}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_4$ dengan metode sol-gel?
2. Bagaimanakah pengaruh variasi x dari senyawa $\text{Sr}_{1+2x}\text{La}_{1-2x}\text{Fe}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_4$ terhadap struktur kristal, morfologi serta sifat-sifat fisiknya, seperti magnet, optik, dielektrik, konduktivitas elektrik dan termal untuk sampel berfasa tunggal?
3. Bagaimanakah pengaruh kondisi sintering pada senyawa $(\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5})_{0,096}(\text{Sr}_{0,6}\text{Ba}_{0,4})_{0,952}\text{Nb}_2\text{O}_6$ terhadap struktur kristal, mikrostruktur, sifat dielektrik dan feroelektrik?
4. Apakah senyawa KNSBN memiliki potensi sebagai material elektrokalkorik?

1.3. Tujuan Penelitian

Tujuan Khusus dari penelitian ini adalah menelusuri senyawa baru berfasa Ruddlesden-Popper dan sifat elektrokalik Tetragonal Tungsten Bronze. Secara ringkas tujuan penelitian ini adalah :

1. Mendopingkan kation Nb^{5+} pada senyawa Ruddlesden-Popper dengan formula $\text{Sr}_{1+2x}\text{La}_{1-2x}\text{Fe}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_4$ menggunakan metode sol-gel.
2. Menganalisis pengaruh variasi x dari senyawa $\text{Sr}_{1+2x}\text{La}_{1-2x}\text{Fe}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_4$ terhadap struktur kristal, morfologi serta sifat-sifat fisiknya, seperti magnet, optik, dielektrik, konduktivitas elektrik dan termal untuk sampel berfasa tunggal.
3. Menganalisis pengaruh kondisi sintering pada senyawa $(\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5})_{0,096}(\text{Sr}_{0,6}\text{Ba}_{0,4})_{0,952}\text{Nb}_2\text{O}_6$ terhadap struktur kristal, mikrostruktur, sifat dielektrik dan feroelektrik.
4. Menganalisis sifat elektrokalik dari senyawa Tetragonal Tungsten Bronze $(\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5})_{0,096}(\text{Sr}_{0,6}\text{Ba}_{0,4})_{0,952}\text{Nb}_2\text{O}_6$.

1.4. Manfaat Penelitian

Penelitian ini diharapkan memberikan informasi terbaru mengenai senyawa Ruddlesden-Popper $\text{Sr}_{1+2x}\text{La}_{1-2x}\text{Fe}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_4$ yang merupakan formula baru. Peningkatan sifat optik, konduktivitas termal, dan kestabilan termal pada senyawa terdoping kation Nb^{5+} , memberikan kontribusi dalam pengembangan material SOFC, termoelektrik, serta fotokatalis.

Keberhasilan metode *dual-step sintering* dengan *powder bath* pada penelitian ini memberikan pilihan metode sederhana untuk mengatasi terbentuknya *abnormal grain growth* dan penguapan kation volatil K^+ dan Na^+ . Pada penelitian ini juga memberikan informasi terbaru terkait sifat elektrokalik dari senyawa Tetragonal Tungsten Bronze $(\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5})_{0,096}(\text{Sr}_{0,6}\text{Ba}_{0,4})_{0,952}\text{Nb}_2\text{O}_6$.